

33082M185



P A T E N T

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Kazuyuki Mitsuoka, et al.

Serial No. : 10/727,038

Art Unit : Not Yet Assigned

Filed : December 4, 2003

Examiner : Not Yet Assigned

For : METHOD OF PROCESSING AN ORGANIC FILM

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119**

Commissioner For Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir :

The above-referenced patent application claims priority benefit from the foreign patent application listed below:

**Japanese Application No. 2002-353140, filed December 4, 2002**

In support of the claim for priority, attached is a certified copy of the Japanese priority application.

Respectfully submitted,  
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By:

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Michael A. Makuch", written over a horizontal line.

Michael A. Makuch, Reg. No. 32,263  
1850 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, D.C. 20036  
Telephone: (202) 263-4300  
Facsimile: (202) 263-4329

Date: October 25, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 3 1 4 0

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 5 3 1 4 0 ]

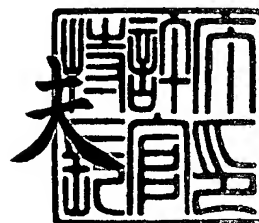
出 願 人  
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 1 5 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP022363

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 光岡 一行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 大西 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 本多 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 浅子 竜一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 岩下 光秋

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代表者】 東 哲郎

【代理人】

【識別番号】 100096910

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 肇

【電話番号】 045(476)5454

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064828

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9203553

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被処理体の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理体表面に形成された有機材料膜上に、極性液体材料を塗布する工程を備えた被処理体の処理方法において、上記塗布工程の前に、所定圧力の希ガス雰囲気下で電子ビーム装置を用いて上記有機材料膜に電子ビームを照射し、上記有機材料膜を硬化すると共に上記有機材料膜に上記極性液体材料との親和性を付与する工程を有することを特徴とする被処理体の処理方法。

【請求項 2】 被処理体表面に形成された有機材料膜上に、無機材料膜を積層する工程を備えた被処理体の処理方法において、上記塗布工程の前に、所定圧力の希ガス雰囲気下で電子ビーム装置を用いて上記有機材料膜に電子ビームを照射し、上記有機材料膜を硬化すると共に上記有機材料膜に上記無機材料膜との親和性を付与する工程を有することを特徴とする被処理体の処理方法。

【請求項 3】 上記希ガスの圧力を 1 T o r r 以上に設定することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 4】 上記電子ビーム装置の印加電圧を 2 0 k V 以下に設定することを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 5】 上記電子ビームを照射する間に上記希ガスの圧力を変更する工程を有することを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 6】 上記圧力を変更する工程では、第 1 の圧力から第 1 の圧力より大きい第 2 の圧力に設定することを特徴とする請求項 5 に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 7】 上記電子ビームを照射する間に上記電子ビーム装置の印加電圧を変更する工程を有することを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 8】 上記印加電圧を変更する工程では、第 1 の印加電圧から第 1 の印加電圧より低い第 2 の印加電圧に設定することを特徴とする請求項 7 に記載

の被処理体の処理方法。

【請求項 9】 上記希ガスの圧力及び上記電子ビーム装置の印加電圧を同時に変更することを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 1 0】 少なくとも第 2 の圧力を 1 T o r r 以上に設定することを特徴とする請求項 6 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 1 1】 少なくとも第 2 の印加電圧を 2 0 k V 以下に設定することを特徴とする請求項 8 ～請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 1 2】 上記有機材料膜として、珪素、炭素、水素、酸素を含む有機化合物を用いることを特徴とする請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【請求項 1 3】 上記有機材料膜として、メチルシルセスキオキサンを用いることを特徴とする請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の被処理体の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、被処理体の処理方法に関し、更に詳しくは、例えば層間絶縁膜の有機材料膜とその上層との密着性を高めると共に機械強度を高めることができる被処理体の処理方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体装置の高集積化及び高速化に伴い、配線構造が微細化し、配線間の電気容量の低減が益々重要になって来ている。従来は層間絶縁膜として C V D 法等により S i O<sub>2</sub> 膜や S i O F 膜等が用いられている。しかしながら、S i O<sub>2</sub> 膜の誘電率  $k$  は例えば 4.0 ～ 4.2 であり、また、S i O F 膜は S i O<sub>2</sub> 膜よりも  $k$  値が低いものの、例えば 3.5 ～ 3.8 のレベルである。このレベルの  $k$  値では 0.18  $\mu$  m 以降のデザインルールでは十分ではなく、更に低い誘電率が必要にな

る。

#### 【0003】

そこで、近年、低誘電率の有機材料がLow-k膜材として種々開発されている。このLow-k膜材はスピンコート及びベーク炉を用いて被処理体の表面に塗布することによって低誘電率のSOD膜を層間絶縁膜として形成する。しかしながら、SOD膜は有機材料膜であり、また一部のSOD膜は気孔率を高めて低誘電率を得ているため、機械的強度に劣る。そのため、CMP工程等でSOD膜に応力が掛かり、SOD膜が損傷することがある。そこで、Low-k膜の上に機械的強度のある有機材料または無機材料からなる保護膜（ハードマスク）を積層し、低誘電率を保つと共に機械的強度を確保している。

#### 【0004】

このように層間絶縁膜等を形成する場合には、Low-k膜上に保護膜を積層するが、Low-k膜材は大気中の水分を吸収しないように疎水性を示すため、Low-k膜上に保護膜用の薬液を塗布すると、薬液が親水性を有する場合、Low-k膜上で薬液をはじき、塗布ムラを生じる。そこで、従来は、Low-k膜の表面を紫外線照射やオゾン等で酸化して親水化し、薬液の塗布ムラを改善するようにしている。また、Low-k膜上に中間層を塗布し、Low-k膜と保護膜との密着性を改善している。しかしながら、従来のこれらの手法では、Low-k膜表面を親水性に改質するためだけに用いられる専用の紫外線照射装置やオゾン処理装置が必要になる。また、中間層を塗布する場合には、中間層の誘電率が高く、しかも塗布作業が必要になるという課題があった。

#### 【0005】

また、SiO<sub>2</sub>系の絶縁膜に代えてLow-k膜材を使用しても、Low-k膜上に保護膜としてSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料膜をCVD法等により積層する場合には、これらの膜がLow-k膜との界面から剥離するという課題がある。この原因としては、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の膜とLow-k膜との分子構造の違いが指摘されている。そこで、このような場合にも、Low-k膜の表面を紫外線照射やオゾン等で酸化してLow-k膜のメチル基等のアルキル基を除去してその上層膜の分子構造に近づける手法が考えられるが、この場

合も上述の場合と同様に専用の紫外線照射装置やオゾン処理装置が必要になる。

#### 【0006】

また、最近、電子ビームを用いて有機材料膜を改質する方法が種々提案されている。例えば、特許文献1には酸化性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で電子ビームを照射してレジスト膜や反射防止膜等の有機材料膜の炭化反応を促進して膜質を改善する膜の処理方法が提案されている。また、特許文献2には酸素、アルゴン(Ar)、窒素(N<sub>2</sub>)、ヘリウム(He)及びこれらの混合物の存在下で電子ビームを照射して誘電物質を硬化させ、低誘電率の有機材料膜に耐熱性やプラズマ耐性を向上させる方法が提案されている。更に、特許文献3には硬化樹脂組成物を加熱または紫外線または電子線で硬化させる表面粗化処理方法が提案されている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2000-221699号公報(段落[0015]、[0016]及び[0020])

##### 【特許文献2】

特表平11-506872号公報(特許請求の範囲1、6及び発明の背景)

##### 【特許文献3】

特開2000-053868号公報(特許請求の範囲の請求項9及び段落[0019])

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1～3には電子ビームを用いて有機材料膜の炭化反応や、酸化還元反応を促進して有機材料膜の膜表面を硬化させる方法の場合には、いずれも電子ビームを用いて有機材料膜自体の表面を硬化させることはできるが、有機材料膜に濡れ性を付与し、延いては有機材料膜上に塗布される絶縁材料との密着性を改善することにより今後の高密度化に備えて有機絶縁膜全体の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることが難しいという課題があった。尚、特許文献3には硬化後の有機材料膜を粗面化して有機材料膜の表面に親水性を付



与して密着性を高める技術について記載されているが、この場合にはプラズマ装置を用い、電子ビーム装置を用いるものではない。

#### 【0 0 0 9】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、電子ビーム処理装置を用いて有機材料膜とその上の保護膜等との密着性を高めることができ、延いては有機材料膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることができる被処理体の処理方法を提案することを目的としている。

#### 【0 0 1 0】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項 1 に記載の被処理体の処理方法は、被処理体表面に形成された有機材料膜上に、極性液体材料を塗布する工程を備えた被処理体の処理方法において、上記塗布工程の前に、所定圧力の希ガス雰囲気下で電子ビーム装置を用いて上記有機材料膜に電子ビームを照射し、上記有機材料膜を硬化すると共に上記有機材料膜に上記極性液体材料との親和性を付与する工程を有することを特徴とするものである。

#### 【0 0 1 1】

また、本発明の請求項 2 に記載の被処理体の処理方法は、被処理体表面に形成された有機材料膜上に、無機材料膜を積層する工程を備えた被処理体の処理方法において、上記塗布工程の前に、所定圧力の希ガス雰囲気下で電子ビーム装置を用いて上記有機材料膜に電子ビームを照射し、上記有機材料膜を硬化すると共に上記有機材料膜に上記無機材料膜との親和性を付与する工程を有することを特徴とするものである。

#### 【0 0 1 2】

また、本発明の請求項 3 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 または請求項 2 に記載の発明において、上記希ガスの圧力を 1 T o r r 以上に設定することを特徴とするものである。

#### 【0 0 1 3】

また、本発明の請求項 4 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記電子ビーム装置の印加電圧を 2 0 k

V 以下に設定することを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の請求項 5 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記電子ビームを照射する間に上記希ガスの圧力を変更する工程を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の請求項 6 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 5 に記載の発明において、上記圧力を変更する工程では、第 1 の圧力から第 1 の圧力より大きい第 2 の圧力に設定することを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の請求項 7 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記電子ビームを照射する間に上記電子ビーム装置の印加電圧を変更する工程を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の請求項 8 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 7 に記載の発明において、上記印加電圧を変更する工程では、第 1 の印加電圧から第 1 の印加電圧より低い第 2 の印加電圧に設定することを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の請求項 9 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 7 または請求項 8 に記載の発明において、上記希ガスの圧力及び上記電子ビーム装置の印加電圧を同時に変更することを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の請求項 1 0 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 6 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の発明において、少なくとも第 2 の圧力を 1 T o r r 以上に設定することを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の請求項 1 1 に記載の処理装置は、請求項 8 ～請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の発明において、少なくとも第 2 の印加電圧を 2 0 k V 以上に設定することを特徴とするものである。

**【 0 0 2 1 】**

また、本発明の請求項 1 2 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記有機材料膜として、珪素、炭素、水素、酸素を含む有機化合物を用いることを特徴とするものである。

**【 0 0 2 2 】**

また、本発明の請求項 1 3 に記載の被処理体の処理方法は、請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記有機材料膜として、メチルシルセスキオキサンを用いることを特徴とするものである。

**【 0 0 2 3 】****【発明の実施の形態】**

以下、図 1 ～図 8 に示す実施形態に基づいて本発明を説明する。

まず、本発明の被処理体の処理方法に用いられる電子ビーム処理装置の一例について図 1 を参照しながら説明する。

**【 0 0 2 4 】**

本実施形態に用いられる電子ビーム処理装置 1 は、例えば図 1 に示すように、アルミニウム等によって減圧可能に形成された処理容器 2 と、この処理容器 2 内の底面中央に配設され且つ被処理体（ウエハ）W を載置する載置台 3 と、この載置台 3 と対向する処理容器 2 の上面に同心円状に配列して取り付けられた複数（例えば、19 本）の電子ビーム管 4 とを備え、制御装置（図示せず）の制御下で各電子ビーム管 4 から載置台 3 上のウエハ W 全面に電子ビームを照射してウエハ W 表面に形成された塗布型絶縁膜（以下、「SOD 膜」と称す。）の膜質を後述のように改質する。以下では、必要に応じて電子ビームによる改質を EB キュアと称する。

**【 0 0 2 5 】**

また、上記載置台 3 の下面には昇降機構 5 が連結され、昇降機構 5 のボールネジ 5 A を介して載置台 3 が昇降する。載置台 3 の下面と処理容器 2 の底面は伸縮自在なステンレス製のベローズ 6 によって連結され、ベローズ 6 によって処理容器 2 内の気密を保持している。また、処理容器 2 の周面にはウエハ W の搬出入口 2 A が形成され、この搬出入口 2 A にはゲートバルブ 7 が開閉可能に取り付けら

れている。更に、処理容器 2 には搬出入口 2 A の上方に位置するガス供給口 2 B が形成され、処理容器 2 の底面にはガス排気口 2 C が形成されている。そして、ガス供給口 2 B にはガス供給管 8 を介してガス供給源（図示せず）が接続され、またガス排気口 2 C にはガス排気管 9 を介して真空排気装置（図示せず）が接続されている。尚、図 1 において、10 はベローズカバーである。

#### 【0026】

また、上記載置台 3 は上面にヒータ 3 A を有し、このヒータ 3 A を介してウエハ W を所望の温度まで加熱する。また、19 本の電子ビーム管 4 は、例えば図 2 に示すように、処理容器 2 上面の中心に配置された 1 本の電子ビーム管 4 と、この電子ビーム管 2 の周りに配置された 6 本の電子ビーム管 4 と、これらの電子ビーム管 4 の周りに配置された 12 本の電子ビーム管 4 とから構成されている。電子ビーム管 4 は、処理容器 2 内に配置された電子ビームの透過窓を有している。この透過窓は例えば透明石英ガラスによって封止されている。この透過窓の下方にはグリッド状の検出機構 4 A が対向配置され、この検出機構 4 A に衝突する電子によって流れる電流に基づいてドーズ量を検出し、検出信号が制御装置に入力する。制御装置は検出機構 4 A の検出信号に基づいて同心円状に配置された 19 本の電子ビーム管 4 を制御する。

#### 【0027】

而して、本実施形態に用いられる SOD 膜を形成する有機材料としては、例えば誘電率が低い Low-k 材が用いられる。Low-k 材は、珪素 (Si)、炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O) を含む有機材料が好ましい。このような有機材料としては、例えば、ポリオルガノシロキサン架橋ベンゾシクロブテン樹脂 (BCB) やダウケミカル社製の SiLK (商品名)、FLARE (商品名) 等のポリアリレンエーテル樹脂 (PAE)、メチルシルセスキオキサン (MSQ) 等の有機ポリシロキサン樹脂等を挙げることができる。MSQ 系の有機材料としては、例えば、ジェイエスアール社製の LKD 等を挙げることができる。

#### 【0028】

次に、上記電子ビーム処理装置 1 を用いた本発明の被処理体の処理方法について説明する。ウエハ W 表面に層間絶縁膜を形成する場合には、例えばウエハ W 表

面の配線膜層上にSOD膜を形成した後、後述のようにSOD膜に電子ビームを照射してSOD膜の膜質を改質し、次いで、改質後のSOD膜上に極性液体材料を塗布して層間絶縁膜を形成する。ここで、極性液体材料とは、極性溶媒に樹脂が溶解または分散している液体材料や、樹脂を構成する分子自体が有機性分子である液体材料のことを云う。この場合に用いられる極性液体材料としては、例えば、ポリオルガノシロキサン架橋ベンゾシクロブテン樹脂（BCB）やダウケミカル社製のSiLK（商品名）、FLARE（商品名）等のポリアリレンエーテル樹脂（PAE）、メチルシルセスキオキサン（MSQ）等の有機ポリシロキサン樹脂、及びSiO<sub>2</sub>を主成分とするSOG等を挙げることができる。MSQ系の有機材料としては、例えば、ジェイエスアール社製のLKD等を挙げることができる。

#### 【0029】

そこで、SOD膜の膜質を改質する場合には、まず、例えば図3の（a）に示すSOD膜51が塗布されたウエハWを搬送機構のアーム（図示せず）を介して電子ビーム処理装置1まで搬送すると、ゲートバルブ7を開き、搬送機構のアームが搬出入口2AからウエハWを処理容器2内へ搬送し、処理容器2内で待機する載置台3上にウエハWを引き渡す。その後、搬送機構のアームが処理容器2から退避し、ゲートバルブ7を閉じ、処理容器2内を気密状態にする。この間に昇降機構5を介して載置台3が上昇し、ウエハWと電子ビーム管4との間隔を所定距離に保つ。

#### 【0030】

然る後、真空排気装置を介して処理容器2内の空気を排気すると共にガス供給源から処理容器2内へ希ガスを供給し、処理容器2内の空気を希ガスで置換し、処理容器2内の希ガスの圧力を所定の圧力に保持する。この際、載置台3のヒータ3Aが作動してウエハWを加熱して所定の温度に保持する。この状態で全ての電子ビーム管4に所定の電圧を印加し、図3の（b）に示すように各電子ビーム管4からウエハWに向けて電子ビームBを照射してウエハW表面のSOD膜を改質する。電子ビームを照射すると、その一部の電子ビームBがウエハWのSOD膜内に直接入射してSOD膜の表面層の有機化合物に活性化エネルギーを付与し

て架橋反応等により収縮させて硬化させる。また、残余の電子ビームが希ガスに衝突して希ガスをプラズマ化してラジカル、イオン及び二次電子を生じ、これらのラジカル、イオン及び二次電子がSOD膜の表面付近でSOD膜と反応してメチル基等のアルキル基を低減させると共に酸素リッチになってSOD膜表面に親水性を示すようになる。次いで、図3の(c)に示すようにEBキュア後のSOD膜51上に例えば保護膜用の極性液体材料である親水性液体材料52を塗布すると、親水性液体材料ははじかれることなくSOD膜前面に均一に塗布することができる。

#### 【0031】

而して、希ガスとしては、例えばAr、Arより原子番号の大きなクリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等を用いることができる。Arより原子番号の小さいHeやNeは、原子が小さく電子ビームとの衝突確率が低下し、希ガスがプラズマ化し難いため、好ましくない。また、処理容器2内の希ガスの所定圧力は、例えば、1 Torr以上に設定することが好ましく、2～10 Torrに設定することがより好ましい。希ガス圧力が1 Torr未満では電子ビームが透過し易く、換言すれば電子ビームによって希ガスをプラズマ化し難く、SOD膜の硬化処理のみが進行して好ましくない。また、希ガスの圧力が高すぎると、電子ビームと希ガス原子とが衝突し易く、衝突時にエネルギーを喪失し、ウエハWに入射する電子ビームが激減し、SOD膜の硬化処理が進行しなくなる虞がある。また、ウエハWの加熱温度は、例えば200～400℃が好ましい。

#### 【0032】

また、上記実施形態では希ガスの圧力及び印加電圧を一定に保って改質処理を行う場合について説明したが、希ガスの圧力を途中で変更しても良い。このように圧力を変更することによってSOD膜の硬化工程と親水性付与工程とに分けてそれぞれの処理を確実に行うことができる。例えば、始めに希ガスの圧力を1 Torrよりも低く設定し、SOD膜に電子ビームを照射してSOD膜を硬化する。次いで、希ガスの圧力を少なくとも1 Torrよりも高い圧力に設定し、希ガスのプラズマ化によるラジカル等の発生を促進し、SOD膜表面でラジカル等との反応が起こってアルキル基等の疎水基の化学結合が切れて表面が親水化する。

**【0033】**

また、電子ビーム管4の印加電圧を途中で変更することもできる。このように印加電圧を変更することによってドーズ量を調節し、電子ビームをSOD膜の内部まで深く硬化することができる。例えば、始めに印加電圧を20kVよりも高く設定し、SOD膜に電子ビームを照射してSOD膜へのドーズ量を増やしてSOD膜内部に深く到達させて深い層まで反応させて硬化することができる。次いで、印加電圧を少なくとも20kVよりも低く設定しウエハWへ到達するドーズ量を低減して希ガスのプラズマによるSOD膜表面でのラジカル等との反応に対する電子ビームの直接入射の比率を相対的に小さくすることによりSOD膜の表面での反応を促進して表面の機械的強度を更に高めることができる。

**【0034】**

例えば、図4の(a)に示すSOD膜61上に、同図の(b)に示すように保護膜用の有機材料を塗布して保護膜用SOD膜62を形成した後、同図(c)に示すように電子ビームを照射してEBキュアを行う。この際、硬化工程では印加電圧を高く設定して電子ビームをSOD膜61内部に到達させて保護膜用SOD膜62全層を硬化して保護膜としての機械的強度を高め、次いで印加電圧を低くして保護膜用SOD膜62の内部より表面での反応を促進してメチル基等の疎水基を切って表面を収縮させて表面の機械的強度を更に高めると共に親水性を付与することができる。また、後述のように疎水基の切断により表面の分子構造を無機材料膜の分子構造に近づけ、無機材料膜との親和力を高めることができる。

**【0035】**

希ガスの圧力の変更及び印加電圧の変更は、同時に行っても良く、また、変更時期をずらしても良い。硬化工程と親水化工程を峻別するためには圧力と印加電圧を別々に変更することが好ましいが、高いスループットを得るためには同時に変更することが好ましい。

**【0036】**

また、Low-k膜上にSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料からなる保護膜を積層する場合には、上記各実施形態と同様に電子ビーム処理装置1を用いることができる。即ち、希ガス雰囲気下でLow-k膜に電子ビームを照射してS

OD膜の表面層を硬化して高密度で機械的強度の強い表面層を形成すると共に希ガスのラジカル等によってメチル基等の疎水基を除去し、Low-k膜の表面をSiOリッチな分子構造に改善することにより、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の膜の分子構造に近づけて互いの親和性を高めることができる。この電子ビーム処理によってLow-k膜とSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の膜との密着性が向上し、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の膜がLow-k膜から剥離し難くなる。

#### 【0037】

上述のようにSOD膜の表面層の収縮、硬化によって機械的強度が高まると共にSOD膜とその上層の保護膜との密着性が向上する結果、保護膜形成後にCMP工程で水平方向の応力が保護膜に作用してもSOD膜から剥離したり、損傷したりする虞がない。

#### 【0038】

以上説明したように本実施形態によれば、ウエハW表面に形成されたSOD膜上に、保護膜用の液体材料を塗布する前に、所定圧力のArガス雰囲気下で電子ビーム処理装置を用いてSOD膜に電子ビームを照射し、SOD膜を硬化すると共にSOD膜に保護膜用の液体材料との親和性を付与するようにしたため、SOD膜とその上の保護膜との密着性を高めることができ、延いてはSOD膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることができ、延いてはCMP工程での保護膜の剥離、損傷を防止することができる。また、保護膜としてSiO<sub>2</sub>を用いてもSOD膜表面の分子構造を保護膜の分子構造に近づけて保護膜との親和性が向上し、SOD膜と保護膜との密着性を高めることができる。

#### 【0039】

また、本実施形態によれば、Arガスの圧力を1 Torr以上に設定するようにしたため、SOD膜表層部の機械的強度を高めると共にその表面の保護膜との密着性を確保することができる。また、印加電圧を20 kV以下に設定するようにしたため、上述の膜質の劣化を防止することができる。

#### 【0040】

また、本実施形態によれば、電子ビームを照射する間にArガスの圧力を変更する工程を有し、しかもこの工程では第1の圧力から第1の圧力より大きい第2



の圧力に設定するようにしたため、第1の圧力ではSOD膜表層部を収縮、硬化させてその機械的強度を高め、第2の圧力ではSOD膜表面と保護膜との密着性を高めることができる。更に、Arの圧力を変更すると共に印加電圧も変更することにより、上述のSOD膜の膜質を向上させることができる。また、少なくとも第2の圧力を1 Torr以上に設定し、また、少なくとも第2の印加電圧を20 kV以下に設定するようにしたため、SOD膜と保護膜との密着性を確保することができる。更に、有機材料膜として、Si、C、H、Oの各元素を含む有機化合物を用いるため、SOD膜の低誘電率を確保することができ、しかも上述のようにSOD膜の膜質を向上させることができる。

#### 【0041】

##### 【実施例】

次に、図5～図9に示すグラフを参照しながら本発明の具体的な実施例について説明する。下記の各実施例では電子ビーム管として透過窓の透明石英ガラスの膜厚が1  $\mu$ mのものを使用し、また、透明性石英ガラスとウエハの間隔は75 mmに設定したものを使用した。

#### 【0042】

##### 実施例1

本実施例（図5ではSTD（基準条件））では電子ビーム処理装置1を用いて下記のプロセス条件でウエハに塗布されたMSQ系のSOD膜のEBキュアを行い、その試験結果を図5の（a）、（b）に示した。同図の（a）は処理前の膜厚とキュアによる収縮率（シュリンク）との関係を示し、同図の（b）は処理前の膜厚とSOD膜のメチル基の減少率との関係を示す。メチル基の減少量はフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）によってSi-CH<sub>3</sub>とSi-Oの赤外線吸収量を測定し、Si-CH<sub>3</sub>/Si-Oの比率をもってメチル基の含有率として測定した。また、EBキュア後のSOD膜の濡れ特性を示す水に対する接触角を測定した結果、下記表1に示す結果が得られた。尚、SOD膜はLKD5109（ジェイエスアル社製）によって形成されたものである。

#### 【0043】

##### 〔プロセス条件〕

印加電圧：1 3 k V

印加電流：2 5 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

A r 圧力：1 0 T o r r

処理時間：2 1 0 秒

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 4 4】

#### 参考例 1

本参考例（図 5 では H e）では希ガスとして H e ガスを用いて実施例 1 と同一のウエハを下記プロセス条件で E B キュアを行い、その結果を図 5 の（a）、（b）及び下記表 1 に示した。

【0 0 4 5】

#### 〔プロセス条件〕

印加電圧：1 3 k V

印加電流：9 0  $\mu$  A

H e 流量：標準状態で 3 L / 分

H e 圧力：1 0 T o r r

処理時間：2 1 0 秒

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 4 6】

#### 比較例 1

本比較例では従来の熱キュア方法を用いて実施例 1 と同一のウエハを下記条件で熱キュアを行い、その結果を図 5 の（a）、（b）及び下記表 1 に示した。

#### 〔熱キュア条件〕

熱キュア方法：ホットプレートによる加熱

ウエハ温度：4 2 0  $^{\circ}$ C

処理時間：6 0 分

【0 0 4 7】

【表 1】

	接触角
実施例 1	58°
参考例 1	90°
比較例 1	103°

但し、SOD膜厚は5000オングストローム

## 【0048】

図5の(a)、(b)に示す結果によれば、Arを用いた実施例1の場合にはSOD膜の表層部のシュリンク率が増大すると共にメチル基の比率の減少が認められるが、Heを用いた比較例1の場合にはSOD膜表面部でのシュリンク率及びメチル基双方とも殆ど減少が認められず、Heがラジカル等の形成による表層部の反応に殆ど寄与していないことが判った。また、上記表1に示す結果によれば、実施例1の場合には接触角が小さく、濡れ性が改善していることが判った。従って、希ガスでも原子番号が大きいほどEBキュアによる膜質の改善効果が大いことが判った。また、図5及び上記表1に示す結果によれば、従来の熱キュアを行った比較例1の場合には、SOD膜のシュリンク率が小さく、しかもSOD膜表層部のメチル基の比率が高く、しかも接触角も大きく、濡れ性が殆ど改善されていないことが判った。

## 【0049】

## 実施例2

本実施例では電子ビーム処理装置1を用いて下記プロセス条件でEBキュアを図6に示す時間行い、処理時間とk値及びシュリンク率との関係を調べ、その結果を図6に示した。尚、SOD膜の膜厚は5000オングストロームであった。図6に示す結果によれば、処理時間が長い程、k値、シュリンク率双方が増加し、k値が悪化する傾向のあることが判った。そして、今後の0.13 $\mu$ m以上のデザインルールでは少なくとも3.0以下のk値が要求されている。この点を考慮して図6を観ると、SOD膜のシュリンク率を所定の値以下、本実施例の場合には12%以下に抑える必要のあることが判った。尚、SOD膜はLKD（ジェイエスアール社製）によって形成されたものである。

## 【 0 0 5 0 】

## 〔プロセス条件〕

印加電圧：1 3 k V

印加電流：2 5 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

A r 圧力：1 0 T o r r

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

## 実施例 3

本実施例では電子ビーム処理装置 1 を用いて実施例 2 と同一のプロセス条件で E B キュアを図 7 に示す時間行い、処理時間と弾性係数及びシュリンク率との関係を調べ、その結果を図 7 に示した。但し、S O D 膜の膜厚は 5 0 0 0 オングストロームであった。図 7 に示す結果によれば、処理時間が長い程、弾性係数、シュリンク率共に増加することが判った。そして、シュリンク率の増加に伴って弾性係数も増加し、機械強度が強くなることが判った。尚、S O D 膜は L K D (ジェイエスアール社製) によって形成されたものである。実施例 2、3 の結果から k 値が悪化しない範囲で最大のシュリンク率を設定することが好ましいことが判った。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 4 ~ 6

本実施例では E B キュアの圧力依存性について調べた。即ち、実施例 4 では A r の圧力を高圧 (4 0 T o r r) に設定し、実施例 5 では A r の圧力を低圧 (1 T o r r) に設定し、実施例 6 では標準圧力 (1 0 T o r r) に設定し、その他のプロセス条件を下記の通り設定してそれぞれの圧力で E B キュアを行い、その結果を図 8 の (a)、(b) 及び下記表 2 に示した。尚、S O D 膜として L K D 5 1 0 9 (ジェイエスアール社製) を用いた。図 8 の (a)、(b) はそれぞれ図 5 の (a)、(b) に対応する図である。

## 【 0 0 5 2 】

## 〔実施例 4 のプロセス条件〕

印加電圧：1 3 k V

印加電流：2 5 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

処理時間：7 2 0 秒

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 5 3】

[実施例 5 のプロセス条件]

印加電圧：1 3 k V

印加電流：1 2 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

処理時間：2 1 0 秒

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 5 4】

[実施例 6 のプロセス条件]

印加電圧：1 3 k V

印加電流：2 5 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

処理時間：2 1 0 秒

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 5 5】

【表 2】

	接触角
実施例 4	2 2 $^{\circ}$
実施例 5	9 2 $^{\circ}$
実施例 6	5 8 $^{\circ}$
比較例 1	1 0 3 $^{\circ}$

但し、SOD膜厚は 5 0 0 0 オングストローム

【0 0 5 6】

図 8 の (a)、(b) 及び上記表 2 に示す結果によれば、A r の圧力が高い程

SOD膜の表層部のシュリンク率の値が大きくなり、また、FT-IRの値が小さくなってメチル基の比率が減少した。更に、接触角も大幅に低減した。逆に圧力が低い程SOD膜表面は改質されず、膜全体が均一に処理されることが判った。そして、EBキュア後のSOD膜上に親水性のLKD（ジェイエスアール社製）を塗布したところ、薬液を容易に塗布することができた。これらの結果から、Arの圧力が高い程SOD膜の表面での反応が促進され、メチル基が減少してSOD膜の表面の膜質が大幅に改善することが実証された。また、Arの圧力が1 Torr以下の低圧になると、シュリンク率、FT-IR共に変化が小さく、Arであっても表面改質の効果が現れない。

#### 【0057】

##### 実施例 7、8

本実施例ではEBキュアの印加電圧依存性について調べた。即ち、実施例7では印加電圧を標準（13 kV）に設定し、実施例8では印加電圧を高電圧（22 kV）に設定しその他のプロセス条件を下記の通り設定してそれぞれの印加電圧でEBキュアを行い、その結果を図9の（a）、（b）及び下記表3に示した。尚、SOD膜としてLKD（ジェイエスアール社製）を用いた。図9の（a）、（b）はそれぞれ図5の（a）、（b）に対応する図である。図9及び下記表3に示した結果によれば、印加電圧が大きい方が標準の場合よりもSOD膜の表層部のシュリンク率が若干小さく、また、メチル基の比率が若干大きくなり、接触角が大きくなることが判った。このことから印加電圧は22 kVより小さく設定する方が好ましいことが判った。

#### 【0058】

##### 〔実施例7のプロセス条件〕

印加電流：100  $\mu$  A

Ar 流量：標準状態で3 L／分

Ar 圧力：10 Torr

処理時間：720 秒

ウエハ温度：350℃

#### 【0059】

## 〔実施例 8 のプロセス条件〕

印加電流：7 5  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

A r 圧力：1 0 T o r r

処理時間：2 4 0 秒

ウェハ温度：3 5 0  $^{\circ}$ C

【0 0 6 0】

## 【表 3】

	接触角
実施例 7	3 8 $^{\circ}$
実施例 8	5 8 $^{\circ}$
比較例 1	1 0 3 $^{\circ}$

但し、S O D 膜厚は 5 0 0 0 オングストローム

【0 0 6 1】

## 実施例 9

本実施例では A r の圧力及び印加電圧をそれぞれ途中で同時に変更し、二段階で E B キュアを行った。第 1 段階では A r の圧力を 1 0 T o r r に設定すると共に印加電圧を 2 5 k V（管電流 = 1 0 0  $\mu$  A）に設定して電子ビームを 2 分間照射して S O D 膜の硬化処理を行った。第 2 段階では A r の圧力を 4 0 T o r r に設定すると共に印加電圧を 1 3 k V（管電流 = 1 0 0  $\mu$  A）に設定して電子ビームを 6 分間照射して S O D 膜の親水性処理を行った。その結果、S O D 膜の k 値が 2 . 3、接触角が 1 0  $^{\circ}$  という結果が得られ、濡れ性が高く、上層との密着性に優れていることが判った。尚、S O D 膜としては L K D を用い、膜厚が 5 0 0 0 オングストロームであった。

【0 0 6 2】

## 参考例 2

本参考例では実施例 9 の第 1 段階のみのプロセス条件で E B キュアを行った。その結果、S O D 膜の k 値は 2 . 3 で実施例 9 と変わらないが、接触角が 6 0  $^{\circ}$  という結果が得られ、実施例 9 と比較して濡れ性が低く、上層との密着性が低い

ことが判った。

### 【0063】

#### 実施例 10

本実施例では実施例 9 と同一条件でウエハの SOD 膜に EB キュアを施した後、FT-IR を用いて SOD 膜の表層部及び膜全体のメチル基の含有率を測定し、この結果を下記表 4 に示した。更に、この SOD 膜上に保護膜として SiO<sub>2</sub> を積層した後、テープテストにより保護膜の剥離試験を行い、この結果を下記表 4 に示した。また、従来の熱キュアを施した比較例 1 のウエハを用いて実施例 10 と同一の測定及び試験を行い、この結果を下記表 4 に示した。

### 【0064】

【表 4】

測定部位	実施例 10	比較例 1
表層部 500 Å の Si-CH <sub>3</sub> /Si-O	0.005	0.025
膜全体の Si-CH <sub>3</sub> /Si-O	0.015	0.025
テープテスト	剥がれなし	剥がれ

### 【0065】

上記表 4 に示す結果によれば、実施例 10 の場合には SOD 膜の表層部のメチル基の含有率が膜全体のそれより格段に低下し、濡れ性が格段に高くなっていることが判った。このことはテープテストにより剥離試験の結果からも実証された。一方、比較例 1 の場合には SOD 膜の表層部と膜全体のメチル基の含有率が同一で、剥離試験でも保護膜が剥がれ、SOD 膜と保護膜との密着性が悪いことが判った。

### 【0066】

#### 実施例 11

本実施例では Ar の圧力を 10 Torr に設定すると共に印加電圧を 13 kV (管電流 = 100 μA) に設定して電子ビームを 12 分間照射して SOD 膜の EB キュアを行った。そして、光学式膜厚計を用いてキュア後の SOD 膜の表層部 1000 オングストローム及び表層部 1000 オングストローム以外の部分のシユリンク率を測定した結果、下記表 5 に示す結果が得られた。下記表 5 には比較



例 1 の結果も合わせて示した。尚、SOD 膜としては LKD を用い、膜厚が 7 5 0 0 オングストロームであった。

【0 0 6 7】

下記表 5 に示す結果によれば、SOD 膜の表層部のシュリンク率が内部の倍近くで表層部の機械的強度が内部のそれよりも格段に高くなっていることが判った。これに対して、従来の熱キュアでは表層部と内部のシュリンク率が同一で機械的強度が殆ど向上していないことが判った。

【0 0 6 8】

【表 5】

測定部位	シュリンク率	
	実施例 1 1	比較例 1
表層部 1000 Å	1 2 %	3 %
1000 ~ 7500 Å	7 %	3 %

【0 0 6 9】

尚、上記実施形態に何等制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り、本発明に包含される。上記実施形態では希ガスの圧力及び印加電圧を変更する工程を同時に行う場合について説明したが、それぞれの変更は個別に行っても良い。また、例えば、上記各実施例では SOD 膜表面を改質し、その上に保護膜を塗布する場合を示したが、保護膜の代わりに、別の SOD 膜やハードマスク、レジストマスクなどの各種の材料膜を塗布する場合にも本発明を適用することができる。

【0 0 7 0】

【発明の効果】

本発明の請求項 1 ~ 請求項 1 3 に記載の発明によれば、電子ビーム処理装置を用いて有機材料膜とその上の保護膜等との密着性を高めることができ、延いては有機材料膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることができる被処理体の処理方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の被処理体の処理方法を適用する電子ビーム処理装置の一例を示す構成図である。

【図 2】

図 1 に示す電子ビーム処理装置の電子ビーム管の配列の一例を示す平面図である。

【図 3】

(a) ～ (c) は図 1 に示す電子ビーム処理装置を用いた本発明の被処理体の処理方法の一実施形態を模式的に示す工程図である。

【図 4】

(a) ～ (c) は図 1 に示す電子ビーム処理装置を用いた本発明の被処理体の処理方法の他の実施形態を模式的に示す工程図である。

【図 5】

本発明の被処理体の一実施例の結果を比較例と一緒に示すグラフで、(a) は処理前の S O D 膜と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグラフ、(b) は処理前の S O D 膜とメチル基との関係を示すグラフである。

【図 6】

本発明の被処理体の処理方法を実施した場合の処理時間と S O D 膜の比誘電率との関係を示すグラフである。

【図 7】

本発明の被処理体の処理方法を実施した場合の処理時間と S O D 膜の弾性係数との関係を示すグラフである。

【図 8】

本発明の被処理体の更に他の実施例の結果を比較例と一緒に示すグラフで、(a) は処理前の S O D 膜厚と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグラフ、(b) は処理前の S O D 膜厚と F T - I R によるメチル基の赤外線吸収強度の比率との関係を示すグラフである。

【図 9】

本発明の被処理体の更に他の実施例の結果を比較例と一緒に示すグラフで、(a) は処理前の S O D 膜厚と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグ

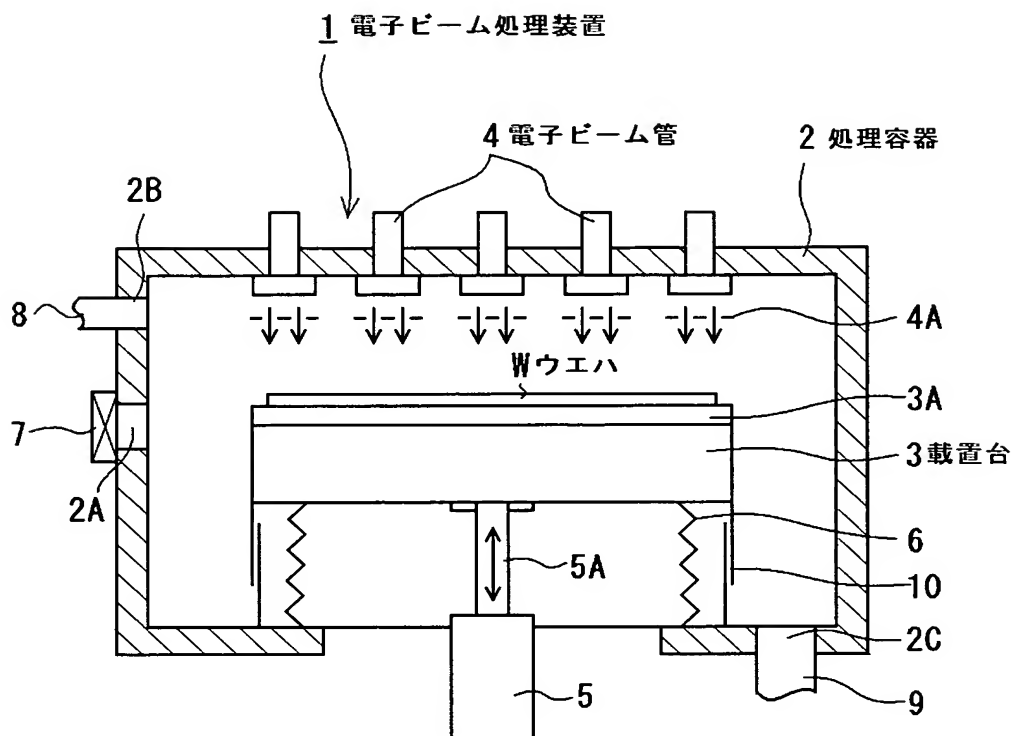
ラフ、(b) は処理前の S O D 膜厚と F T - I R によるメチル基の赤外線吸収強度の比率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

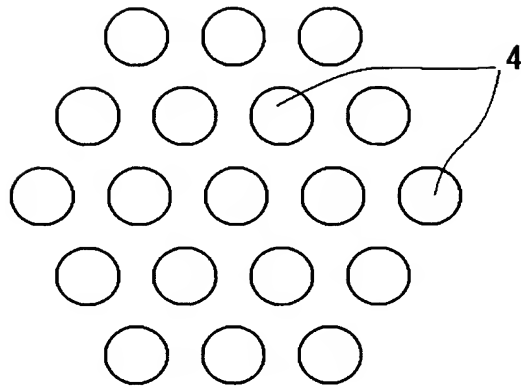
- 1 電子ビーム処理装置
- 2 処理容器
- 3 載置台
- 4 電子ビーム管
- 5 1 S O D 膜 (有機材料膜)
- 5 2 親水性液体材料 (極性液体材料)
- B 電子ビーム
- W ウエハ (被処理体)

【書類名】 図面

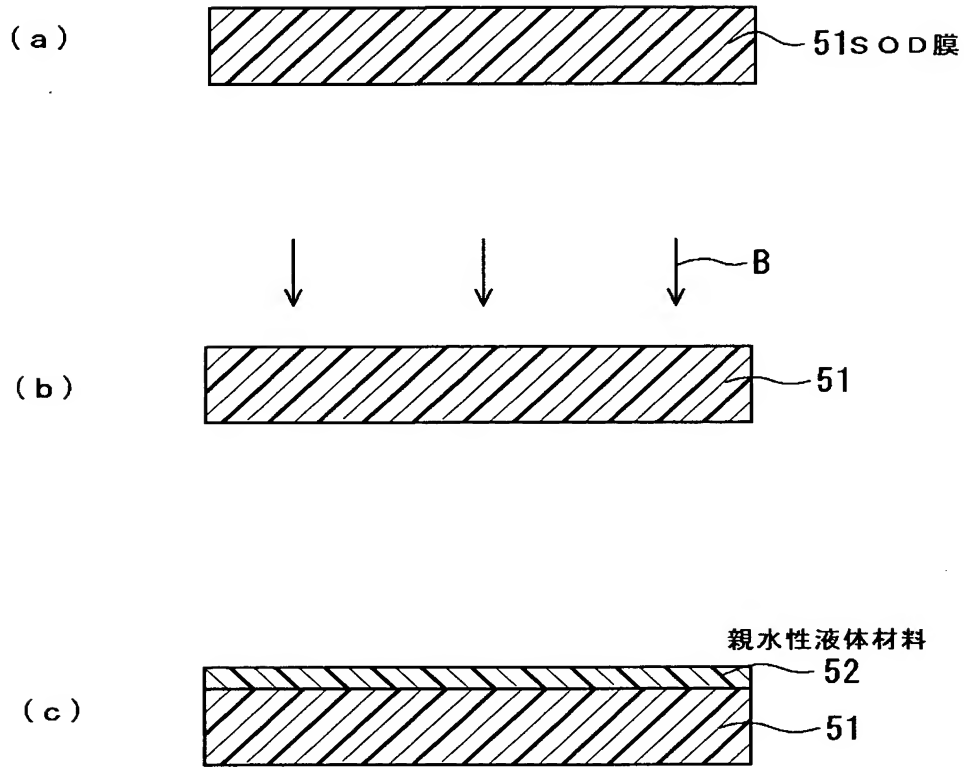
【図 1】



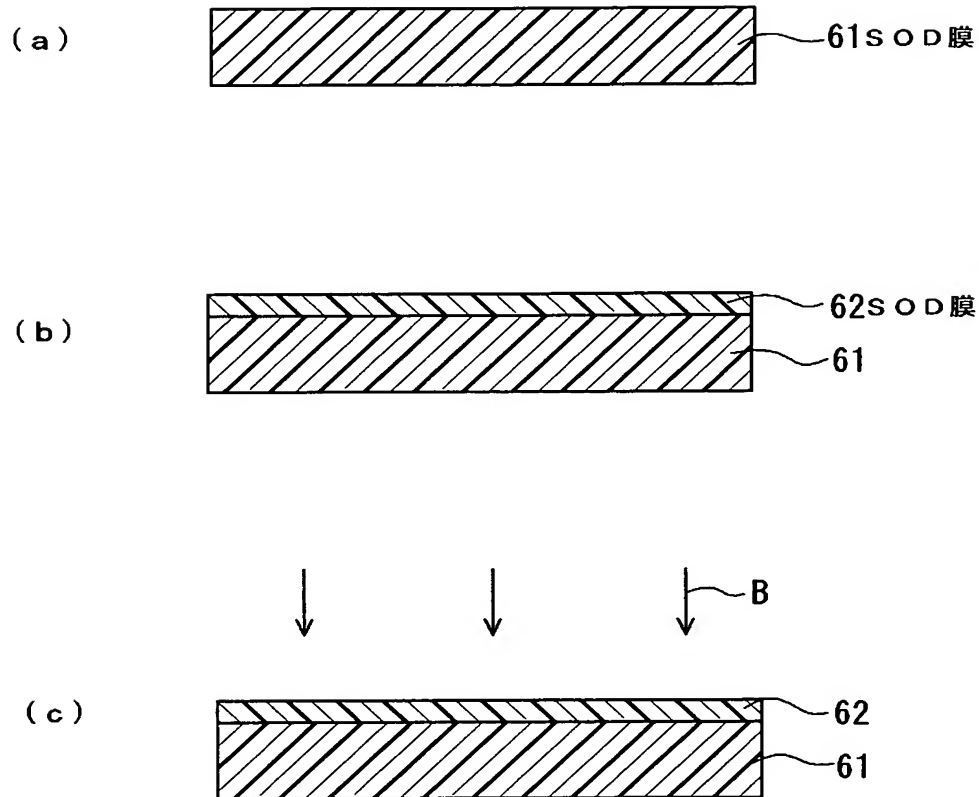
【図 2】



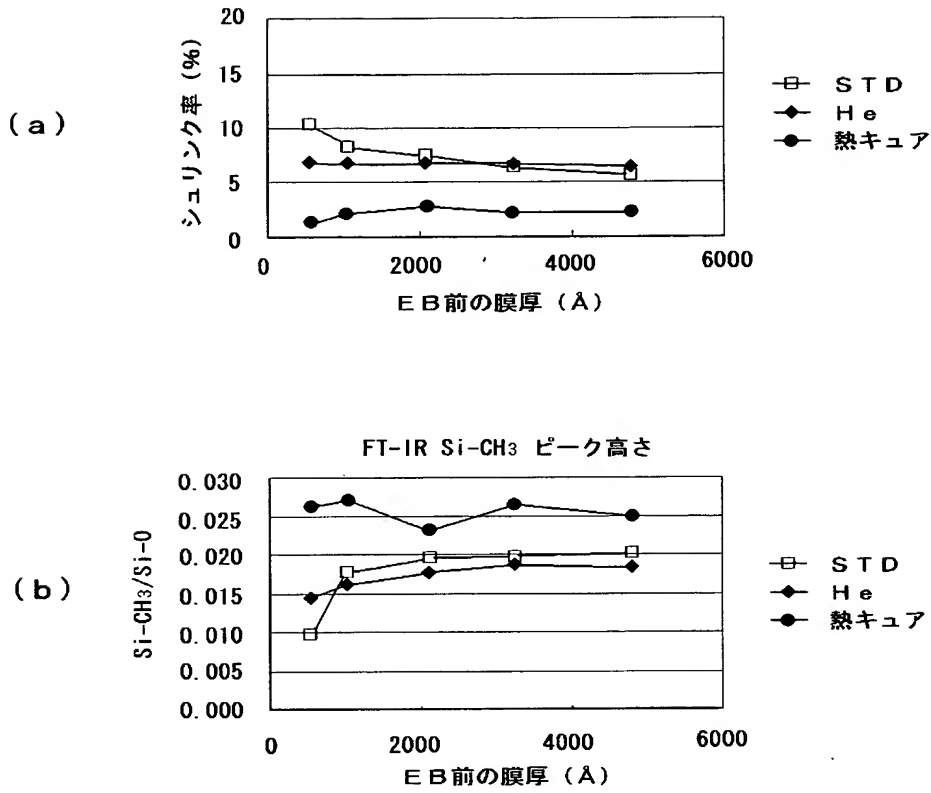
【図 3】



【図 4】

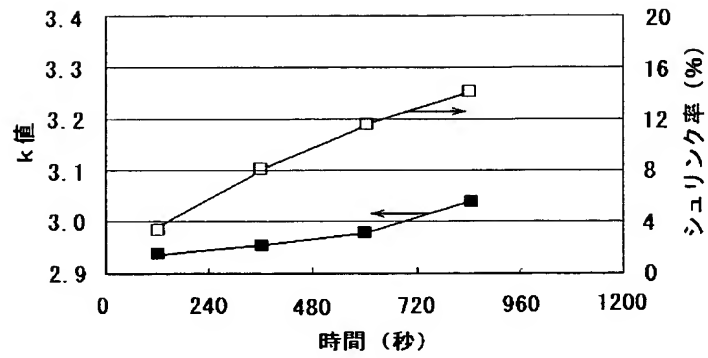


【図 5】

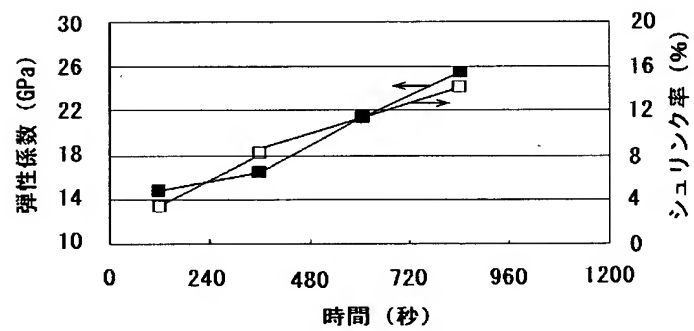




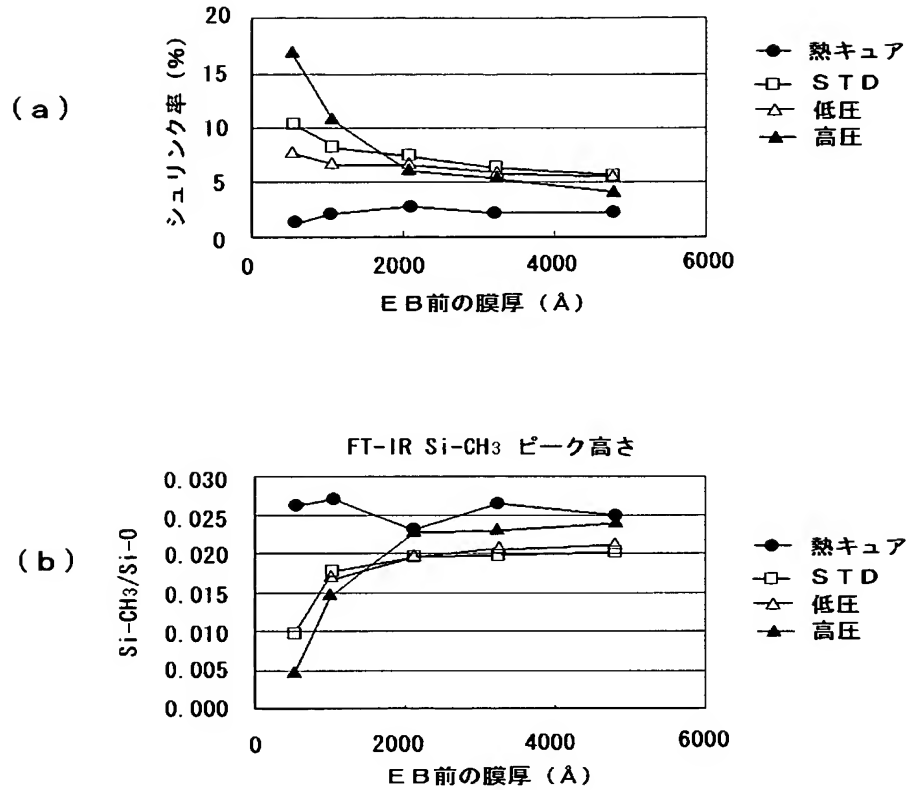
【図 6】



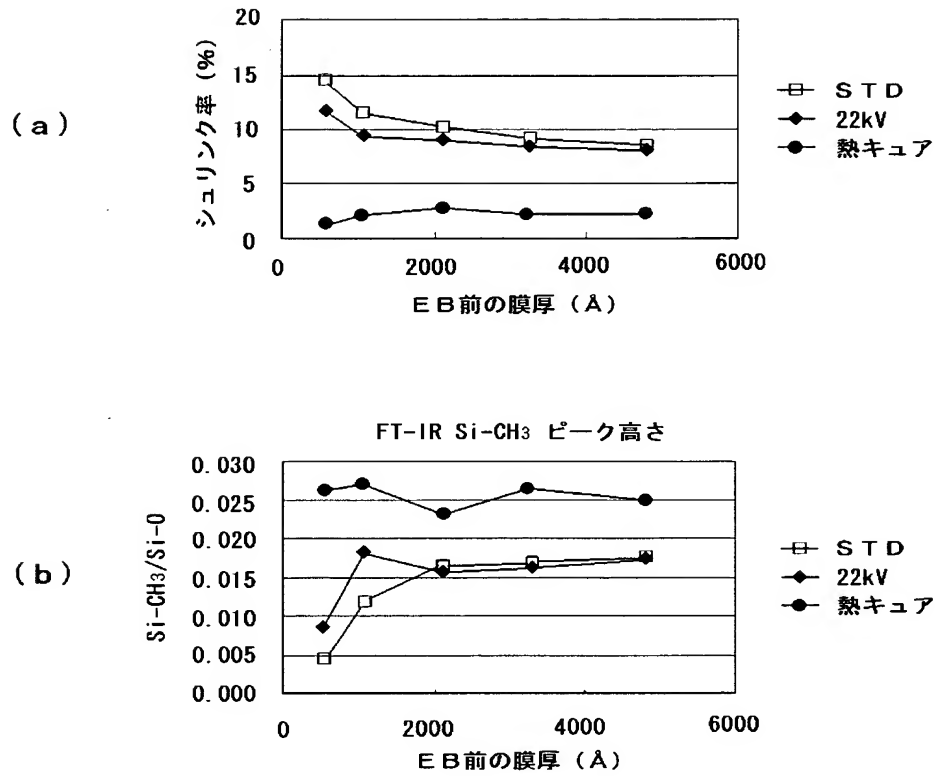
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子ビームを用いて有機材料膜の炭化反応や、酸化還元反応を促進して有機材料膜の膜表面を硬化させる従来の方法の場合には、いずれも電子ビームを用いて有機材料膜自体の表面を硬化させることはできるが、有機材料膜に濡れ性を付与し、延いては今後の高密度化に備えて有機絶縁膜全体の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることが難しい。

【解決手段】 本発明の被処理体の処理方法は、ウエハW表面に形成されたSOD膜51上に、保護膜用の親水性液体材料52を塗布する工程を備え、上記塗布工程の前に、所定圧力のArガス雰囲気下で電子ビーム処理装置1を用いてSOD膜51に電子ビームBを照射し、SOD膜51を硬化すると共にSOD膜51に親水性液体材料52との親和性を付与する工程を有する。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 3 1 4 0
受付番号	5 0 2 0 1 8 3 9 1 9 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月 4日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 3 1 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 9 6 7 ]

- |          |                         |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 4 年    9 月    5 日 |
| [変更理由]   | 住所変更                    |
| 住 所      | 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号    |
| 氏 名      | 東京エレクトロン株式会社            |
|          |                         |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年    4 月    2 日 |
| [変更理由]   | 住所変更                    |
| 住 所      | 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号      |
| 氏 名      | 東京エレクトロン株式会社            |